

PAT-NO: JP403047701A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03047701 A

TITLE: REMOVING METHOD AND DEVICE FOR STINKING SUBSTANCE IN CORK MATERIAL

PUBN-DATE: February 28, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KONISHI, ICHIRO

TAJIMA, RYOICHI

TSUTSUMI, TETSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUNTORY LTD	N/A

APPL-NO: JP02109678

APPL-DATE: April 25, 1990

INT-CL (IPC): B27K007/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To remove effectively a stinking substance such as TCA or TCP existing within a cork by infiltrating steam within the cork material, by a method wherein the cork material is loaded within a treatment vessel and the heating steam is introduced within the treatment vessel.

CONSTITUTION: A treatment vessel 1 is constituted of a cylindrical outer vessel 17 and inner vessel 18 arranged within the outer vessel 17 at fixed gaps as a pressure-resistant vessel which is in an inner and outer double wall structure. A steam introduction pipe 22 projects outside of the outer vessel 17 through the lower end, the tip of the same is connected with a steam feed pipe 5 through the first rotary joint 23 and the steam is introduced into the inner vessel 18 through the steam introduction pipe 22 and steam injection holes 21... 21 provided in a bottom sheet 20. Then since the steam introduced into the inner vessel 18 is raised away while heating the cork material 2 and the steam is infiltrated into the inside of the cork material, the volatilized TCA is separated efficiently from the cork material through steam distillation.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-47701

⑮ Int. Cl. 5

B 27 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成3年(1991)2月28日

6754-2B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 コルク材中の異臭物質の除去方法及び除去装置

⑯ 特願 平2-109678

⑯ 出願 平2(1990)4月25日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)4月26日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-106781

⑯ 発明者 小西一郎 大阪府三島郡島本町桜井台5-18

⑯ 発明者 但馬良一 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明2-17-18

⑯ 発明者 堤哲雄 東京都板橋区赤塚4-24-7-305

⑯ 出願人 サントリー株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

⑯ 代理人 弁理士 志賀富士弥

## 明細書

## 1. 発明の名称

コルク材中の異臭物質の除去方法及び除去装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) コルク材を処理容器に投入すると共に、該処理容器に所定の温度に加熱した水蒸気を導入し、該水蒸気でコルク材に含まれている異臭物質を除去することを特徴とするコルク材中の異臭物質の除去方法。

(2) コルク材を収容する処理容器と、該処理容器に所定の温度の水蒸気を供給する水蒸気発生装置とを備えていて、前記処理容器にコルク材を投入すると共に、該処理容器に前記水蒸気発生装置で所定の温度に加熱した水蒸気を導入して、該水蒸気でコルク材に含まれている異臭物質を除去することができるようとしたことを特徴とするコルク材中の異臭物質の除去装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明はコルク材に含まれている異臭物質、特に官能的に不快感を与える2,4,6-トリクロロアニソール(以下TCAと称す)等の異臭物質を効果的に除去できるようにしたコルク材中の異臭物質の除去方法及び除去装置に関するものである。

## [従来の技術]

コルクは軽くて彈力に富み、気密性、液密性に優れ、またアルコール等に侵されない安定性を有し、かつ人体に有害な物質を含まず、食品衛生上も安全で臭いもないことからワインやブランデー或いはウイスキー等の酒類や各種の食品の瓶、その他の容器のコルク栓として広く使用されている。

ところが本来、無臭である筈のコルク栓に極く稀ではあるが不快感を伴う異臭が発生し、瓶や容器に収容されている中味の品質を損なうことがあった。この問題については、以前より種々研究が行われていたが、最近になって前記異臭の主要原因物質がTCAであり、TCAはコルク栓に散布される薬剤中に含まれている2,4,6-トリクロ

ロフェノール(以下TCPと称す)がカビの関与により生成される物質であることが究明された。

そして従来はコルク材の異臭除去方法として、コルク材を80℃前後で6~8時間程度加熱乾燥してTCA等の異臭物質を除去させる方法(加熱脱臭法)や、コルク材をクエン酸水溶液に浸漬してTCA等の異臭物質を除去させる方法(クエン酸脱臭法)が採られていた。

#### [発明が解決しようとする課題]

ところで上記従来の脱臭方法には、それぞれ次に述べるような問題点があった。

#### (1) 加熱脱臭法の問題点

(I) TCAがコルクの構成成分であるセルロース、リグニン、スペリン等の高分子化合物に特異的に吸着しているためコルク材を単に加熱乾燥しても除去しにくい。

(II) TCAの沸点は第3図に示したように738.2×Hgで240℃、28×Hgで132℃であり、TCAを揮散させるためには、加熱温度をTCAの沸点に合わせて高くしなけ

るような種々の方法について検討を行った。

#### (1) アルコール蒸気脱臭法

コルク材をアルコール雰囲気下に置き、18~24℃で1ヶ月間放置し、脱臭する方法。

#### (2) 酸化浴脱臭法

コルク材を過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液に浸漬してTCA等の異臭物質を除去する方法である。

#### (3) 標返加熱脱臭法

コルク材を80℃で6~8時間乾燥したのち、室温で1ヶ月放置する。これを数回繰返してTCA等の異臭物質を除去する方法である。

#### (4) ソックスレー抽出法

ソックスレー抽出装置を用いて、n-ペンタンで、約45℃で24時間抽出する方法である。

しかしながら酸化浴脱臭法やアルコール蒸気法では前記クエン酸脱臭法の場合と同様に、コルク材の表面に存在するTCAの除去にとどまり、完全に除去することができず、また繰返加熱脱臭法やソックスレー抽出法ではTCAを完全に除去することができるものの、処理に多大の時間を要

ればならず、加熱温度を高くすると熱によりコルク材が劣化してしまう。

(III) 加熱乾燥は表面だけの処理にとどまり、コルク材内部のTCAの除去が不完全である。

#### (2) クエン酸脱臭法の問題点

コルク材は吸水性が悪いために、クエン酸水溶液はコルク材の内部までは浸透しにくく、従ってコルク材の表面部分に存在するTCAをクエン酸水溶液で除去することはできるが、コルク材の内部に存在するTCAまで除去することはできない。

このため処理直後においては、一応の脱臭効果は認められるが、処理後時間の経過につれて、コルク材内部のTCAがコルク材の表面に移動してくるため、再び異臭が発生してしまう。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者らは、上記従来の問題点を解決し、コルク本来の特性を損なうことなく、かつ効果的にTCAやTCP等の異臭物質をより完全に除去するための方法及び装置を開発すべく、次に述べ

したり、コストがかかり過ぎて採算に合わなかったり等、種々の問題点があり、どの方法も実用には至らなかった。

そこで、本発明者らは、もう一度、上記従来の各方法について分析、検討してみた結果、ソックスレー抽出法を除く、他の各方法に共通しているのはコルク材の内部に存在するTCA等の異臭物質を除去することができないということである。

コルク材の内部に存在するTCA等の異臭物質を如何にしてコルク材の品質を劣化させることなく効率的に除去できるかについて研究を重ねた結果、本発明者らは加熱水蒸気を利用することを思いついた。

つまり、加熱水蒸気をコルク材に接触させることによりコルク材の内部に水蒸気を浸透させて、コルク材の内部に存在するTCA等の異臭物質を水蒸気と共に取り出す方法、即ちコルク材を水蒸気蒸留に付することにより、コルク材中の異臭物質を除去する方法を開発するに至ったのである。

また本発明は、コルク材を収容する処理容器と、

該処理容器に所定の温度に加熱した水蒸気を供給する水蒸気発生装置とでコルク材中の異臭物質の除去装置を構成することにより、コルク材の異臭物質の除去装置を構成することにより、コルク材を処理容器内に投入して、これに水蒸気発生装置から加熱水蒸気を供給することにより、簡単にコルク材の水蒸気蒸留をできるようにしたものである。そして、除去効率を上げるために、所定の大きさに加工処理したコルク材を処理容器内に投入し、所定の圧力に保たれた該処理容器に所定温度に加熱した水蒸気を導入することが好ましい。さらにコルク材を構成しているコルク細胞の収縮により、コルク材の物性が変化するのを避けるため、水蒸気処理終了後のコルク材は、乾燥および／又は徐々に冷却することが好ましい。

本発明でいうコルク材とは、その利用範囲や形態に限定されるものではなく、コルク座から剥ぎ取られたコルクであればいずれであってもよい。例えば瓶冠用ではワイン栓や王冠用ジスク、建築用では、防振材や断熱材、家庭・雑貨用では靴底

系内の圧力は760ミリHg以上が望ましい。水蒸気の温度が100°Cより低いとTCAの分圧も十分ではなく、また水蒸気が浸透しにくいため、水蒸気蒸留を効率よく行うことができない。一方、水蒸気の温度が高いほど除去率は向上するが、過度に上昇させるとコルク材の熱による劣化を招くので、おのずから限界がある。

コルク材を処理する際の条件としては、水蒸気の温度、系内の圧力のほかに流速、処理時間、流量などが挙げられるが、処理温度や圧力、処理容器の形態、コルク材の処理量や大きさなどによって適宜選択設定される。

コルク材の大きさは特に制限されるものではないが、小さい程、水蒸気のコルク内部への浸透が容易になり除去が効果的になることは言うまでもない。

また前記水蒸気を用いた処理によって、コルク材は水蒸気を含み、処理温度近くまで温度が上昇しているため、これを即座に大気中に取り出すと、コルク材を構成しているコルク細胞が収縮してし

や救命具、などが挙げられる。

本発明における水蒸気の導入は、水蒸気を効率的に利用するために処理容器の底部から行なうことが望ましい。また、水蒸気を連続的に導入すると同時に連続的に系外に排出することにより水蒸気の流れをつくり、異臭物質の分離を促進することが望ましい。

本発明に用いられる処理容器の形状としては、縦型、横型とくに限定するものではないが、水蒸気を効率的に利用するため容器径を高さに対して相対的に細く設定した縦長形状が好ましい。

また処理するコルク材は固定状態であってもよいが水蒸気をコルク材により均一に接触させ除去率を高めるためには、コルク材を搅拌しながら水蒸気を導入することが好ましい。搅拌の方法としては処理容器自体を動かす（例えば自転及び回転）ことや処理容器内部に搅拌機能を備えることなどが挙げられる。

水蒸気をコルク材内部に浸透させ、水蒸気蒸留を行うには、通常水蒸気の温度は100°C以上、

まう。このためコルク材は弾力性が低下し、コルクとしての物性を損なう方向にある。従って水蒸気を含み、処理温度近くにあるコルク材は、乾燥および又は徐々に冷却することが望ましい。たとえば具体的な方法として、

①処理容器内に放置し自然に冷却する方法。  
②コルクの温度よりも相対的に低く、かつコルクとの温度差が外気温との差ほど大きくならないよう保ちつつ、人為的に、処理容器内部のコルクを直接あるいは、処理容器を通じて間接的に冷却する方法。

③処理容器内に熱風を導入することにより、コルク材中の水蒸気が蒸発すると同時に蒸発潜熱が奪われ、コルクの温度も低下する。）

等の方法が考えられ、これらの方法は単独あるいは適宜組み合わせて行なうことができる。①の自然冷却に③の方法を組み合わせることにより効率よく処理でき、実用的である。さらに乾燥や緩やかな冷却は、水蒸気処理の場合と同様、搅拌しなが

ら行うことが望ましく、これによって均一に冷却できる。

## [作用]

処理容器内にコルク材を投入し、そこに加熱水蒸気を導入する構成としたので、水蒸気蒸留によってTCA等の異臭物質の除去が可能となった。これは水蒸気の温度を100℃以上にすることによって水分子の運動エネルギーが増大し、水蒸気がコルク材内部に浸透すること、あるいは加圧状態にすることによって水蒸気がコルク材内部に強制的に圧入されること等が推測される。そして水蒸気がコルク材内部に浸透することによって、コルク材内部の温度がTCAの分圧が発生する所望の温度になり、かつTCAと水蒸気が共存し、水蒸気蒸留が行われると思われる。これによってコルク材を単独で加熱してTCAを揮散させる場合に比べて、水蒸気の分圧を利用することで、TCAの分圧が小さくとも、TCAの沸点もしくはそれに近い蒸気圧を得ることができる。その結果コルク材に加える温度を下げてTCAを効率的に除去

装置3で水蒸気にして水蒸気供給パイプ5を通して処理容器1に供給して、該処理容器1内でコルク材2を水蒸気処理してから水蒸気排出パイプ6を通して外部に排出するようになっている。7は水蒸気供給側のパイプ閉閉弁、8は流量計、9は圧力計、10は水蒸気排出側の圧力計、11はパイプ閉閉弁、12は流量コントロール弁である。

また13、14、15は処理容器1内の上部、中央部、下部の3カ所に取付けられた温度センサであり、これら温度センサ13、14、15によって処理容器1内の温度をモニタリング装置16によりモニタリングし、所定の値になる様に調整するようになっている。

前記処理容器1は第2図に示したように円筒状の外部容器17と、該外部容器17内に所定の間隙をもって配置された内部容器18とによって内外二重壁構造の耐圧容器として構成されている。それはコルク材中を通過した水蒸気が内、外壁間隙を通過することで内部容器の保温効果をもらし、熱損失を少なものにするためで、その上

することができる。さらに水蒸気をコルク材に対して逆流的に流すことによって、水蒸気蒸留にて揮発したTCAを効率的にコルク材から分離することができる。

水蒸気処理後のコルク材は、徐々に冷却する、および／又は乾燥することによりコルク材を構成しているコルク細胞を収縮させず、コルク材の特性を損なうことなくコルク材を大気中に取り出すことができる。

## [実施例]

次に本発明のコルク材中の異臭物質の除去方法及び除去装置を図面を参照して説明する。

第1図は本発明の異臭物質除去の方法及び装置を示すブロック図であり、1は所定の大きさに加工処理した所定量のコルク材2を投入する処理容器、3は処理容器1内に水蒸気を供給する水蒸気発生装置、4は水蒸気発生装置3に不純物を含まない純粋な水（以下純水という）を供給するための純水製造機であり、該純水製造機4で製造した純水を水蒸気発生装置3に供給し、該水蒸気発生

部に設けた蓋体19を開いて、内部容器18内に所定量のコルク材2を投入すればコルク材2は底板20上に堆積していくようになっている。

前記底板20には、その全域に亘って多数の水蒸気噴射孔21…21が設けられている。円筒状の処理容器1の軸心には、該軸心を中心にして、処理容器1を回転させる際にその回転中心となる水蒸気導入パイプ22が接続されている。前記水蒸気導入パイプ22は外部容器17の下端から外部に突出されていると共に、その先端は第1のロータリージョイント23を介して前記水蒸気供給パイプ5に接続されていて、該水蒸気供給パイプ5から供給された水蒸気は前記水蒸気導入パイプ22及び底板20に設けた水蒸気噴射孔21…21を通って内部容器18内に導入されるようになっている。そして内部容器18内に導入された水蒸気はコルク材2を加熱しながら上昇していき、底板20上に堆積しているコルク材2を通過した水蒸気は内部容器18の上部周面に設けられた水蒸気排出孔24…24、外部容器17と内部容

器18の間の隙間25、前記水蒸気導入パイプ22の外側に嵌合された水蒸気導出パイプ26を通り、該水蒸気導出パイプ26の先端に第2のロータリージョイント27を介して接続された前記水蒸気排出パイプ6を通して外部に排出されるようになっている。また、パイプ開閉弁11、流量コントロール弁12により該水蒸気を所定の圧力と流量に保つようになっている。

また前記水蒸気導出パイプ26の外周には回転中心軸部28が設けられていて、該軸部28は軸受29を介して回転可能にL状の揺動フレーム30の底部30aに支持されている。そして前記揺動フレーム30の底部30a上に設けたモータや回転伝達ギヤ等で構成された回転駆動機構31により処理容器1は回転中心軸部28を中心にして回転するようになっている。

また前記L状の揺動フレーム30は文字通り、処理容器1を揺動させ処理容器1の回転と合いまって処理容器1内のコルク材2の搅拌をもたらし除去処理を均一化している。該揺動フレーム30

のように、水蒸気供給パイプ5は一方の揺動支軸33の軸心部を通り、第3のロータリージョイント43を介して揺動フレーム30側に接続され、更に、前記第1のロータリージョイント23を通して処理容器1に接続されるようになっている。

また水蒸気排出パイプ6は他方の揺動支軸32の軸心部を通り、第4のロータリージョイント44を介して、揺動フレーム30側に接続され、更に前記第2のロータリージョイント27を介して処理容器1に接続されている。

45は前記処理容器1の回転中心軸部28の先端に取付けられたスリップリングであり、該スリップリング45を介して、前記温度センサ13、14、15で得られた信号が揺動フレーム30の外部に接続され、容器内の温度がモニタリング装置16にモニタリングされるようになっている。

46は揺動フレーム30の側部30bの上端側に取付けられた環状フレーム、47…47は環状フレーム46の内周面に取付けられたローラであり、これらローラ47…47によって処理容器1

の側部30bの上端側の外面には、左右一対の揺動支軸32、33が設けられていると共に、これら揺動支軸32、33は軸受34、35を介して左右一対の固定フレーム36、37に揺動可能に支持されていて、揺動フレーム駆動機構38により揺動されるようになっている。

前記揺動フレーム駆動機構38は、一方の揺動支軸33に取付けられたウォームホイール39と、該ウォームホイール39の周面のギヤ歯と噛合しているウォーム40をベルト41を介して回転操作するモータ42とからなっていて、該モータ42を一方回転させると、ベルト41を介してウォーム40及びウォームホイール39を回転させ、これにより揺動フレーム30を一方回転させ、前記モータ42を他方向に回転させると揺動フレーム30を他方向にゆっくりと揺動させ、揺動フレーム30を振子運動させるようになっている。

なお揺動フレーム30が揺動しても、その揺動に支障なく、処理容器1への水蒸気の給排ができる

の上端部の外周面を支えて処理容器1を円滑に回転させることができるようになっている。

なお、搅拌は、水蒸気の逃げを少なくし、効率よく処理を行うために、底部の水蒸気噴射孔上に常にコルク材が堆積している状態を維持しながら、行なうことが望ましい。

#### 実験例1

天然コルク材(10×10×5cm)をオートクレーブ(加圧・加熱殺菌機)に入れ、100、110、120、又は130°Cで60分間加熱した。その時の圧力は、第1表に示す通りである。

(以下余白)

第1表

飽和水蒸気表 (温度基準)

温[℃]	圧力 [kg/cm <sup>2</sup> ]	比容 [m <sup>3</sup> /kg]	蒸発潜熱 [Kcal/kg]	温[℃]	圧力 [kg/cm <sup>2</sup> ]	比容 [m <sup>3</sup> /kg]	蒸発潜熱 [Kcal/kg]
0	0.00623	206	597	110	1.461	1.21	532
5	0.0889	147	594	120	2.025	0.89	528
10	0.0125	106	591.5	130	2.754	0.668	519
20	0.0238	57.8	586	140	3.685	0.509	512
30	0.0433	32.9	530	150	4.854	0.393	502
40	0.0752	19.5	574.5	160	6.302	0.307	497
50	0.126	12.0	569	170	8.076	0.243	490
60	0.203	7.67	563	180	10.22	0.194	481
70	0.318	5.04	557	190	12.80	0.156	473
80	0.483	3.41	551	200	15.86	0.127	464
90	0.715	2.36	545	250	40.56	0.050	410
100	1.033	1.67	539	300	87.61	0.022	335

コルクに対する水蒸気の浸透度に関しては、ナイフで切断し、目視により濡れている部分を確認し、コルク表面からの距離を測定した。結果を第

流し、系内の温度が120℃、圧力が1kg/cm<sup>2</sup>になった時点からそれぞれ30分間、60分間、90分間、処理を行った。処理済コルク中のTC-Aの残存量は、コルクを細切し、n-ペンタンで抽出し、ガスクロマト分析にて測定した。結果を第3表及び第4表に示す。

(以下余白)

2表および第3図に示す。

第2表

温度(℃)	100	110	120	130
浸透度(mm)	0.5	5.0	10.0	20.0

以上より、水蒸気の浸透度は温度が上昇すれば第1表に示す圧力と同様、指数関数的に上昇していることから、コルクに対する水蒸気の圧入が起こっていることが推測される。

## 実験例2

社内認定バネラーにより「異臭がある」と判定されたコルク栓を、コルク粒粉碎機にて通常用いられている圧搾栓用コルク粒と同様の大きさに粉碎したものと試験用コルク粒とした。試験用コルク粒をガーゼ製袋(15×20cm)に4g入れ、処理容器1に投入されたコルク粒(通常)20gの中間層に投入した。前述で説明した第2図の処理装置を用い、転倒回転攪拌しながら水蒸気を20L/hrまたは40L/hrの流速で連続的に

第3表 結果一覧表

蒸気量 時間	20L/hr	40L/hr
30 min	25, 25, 18, 22, 24, 28, 19 30, 32, 32(ng/g) 平均値 25.5 標準偏差 4.99 CV(%) 22.8% 除去率 89.7%	5.4, 6, 6, 5.6, 8, 6.5 (ng/g) 平均値 5.3 標準偏差 1.77 CV(%) 33.4% 除去率 97.8%
60 min	7.8, 7.11, 9, 13, 12, 13, 13, 12(ng/g) 平均値 10.5 標準偏差 2.51 CV(%) 23.9% 除去率 95.7%	1.5, 1.3, 1.6, 2.8, 2.8, 1.6, 1.7, 2.7, 1.5, 3.0 (ng/g) 平均値 2.1 標準偏差 0.68 CV(%) 32.4% 除去率 99.1%
90 min	7.9, 8, 7.8, 8, 10, 7.9, 10(ng/g) 平均値 8.3 標準偏差 1.16 CV(%) 14.0% 除去率 96.6%	平均値 ND 除去率 100%

Blank:147, 217, 247, 218, 235, 225, 305, 225, 270, 255(ng/g)

X=246(ng/g), s=56.1, CV=22.8%

## [発明の効果]

本発明は以上説明したようなコルク材中の異臭物質の除去方法及び除去装置であるので、コルク材を処理容器に投入し、該処理容器内に加熱水蒸気を導入すれば、水蒸気はコルク材の内部に浸透して、該内部に存在するTCAやTCP等の異臭物質を効果的に除去することができるという効果がある。

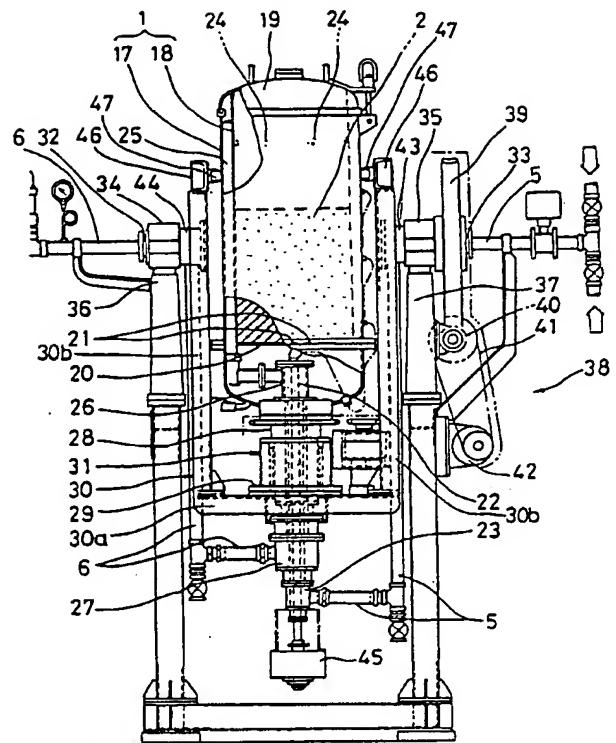
## 4. 図面の簡単な説明

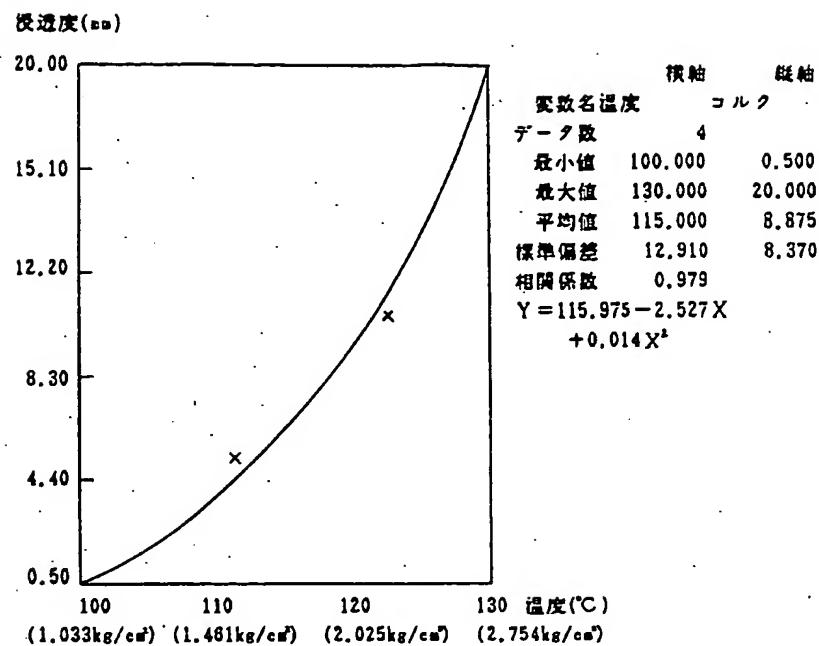
第1図は本発明の異臭物質除去の方法を示すブロック図、第2図は本発明に使用する処理装置の要部の断面図、第3図はコルク材に対する水の浸透度と温度(圧力)の関係を示すグラフ図である、第4図は水蒸気処理量とTCA除去量の関係を示すグラフ図である。

1…処理容器、2…コルク材、3…水蒸気発生装置。

代理人 志賀富士弥  
外+各

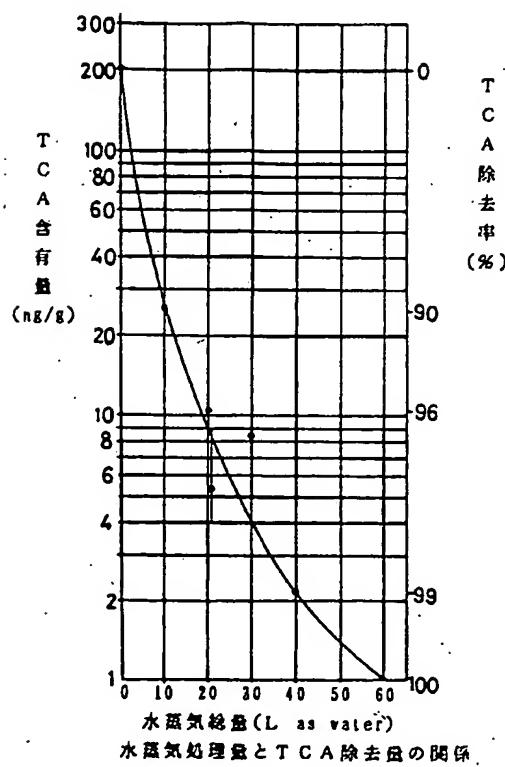
処理装置の要部の断面図  
第2図





コルク材に対する水の透湿度と温度(圧力)の関係

## 第3図



水蒸気処理量とTCA除去率の関係

## 第4図